

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-97375

(P2002-97375A)

(43)公開日 平成14年4月2日(2002.4.2)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 F 0 7 1
B 2 9 C 45/00		B 2 9 C 45/00	4 F 2 0 6
C 0 8 J 5/00	C E R	C 0 8 J 5/00	C E R 4 J 0 0 2
	C E Z		C E Z 5 H 0 2 6
C 0 8 K 7/06		C 0 8 K 7/06	
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-289624(P2000-289624)

(22)出願日 平成12年9月22日(2000.9.22)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 沖田 茂

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

東レ株式会社内

(72)発明者 鈴木 篤

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物及び成形品

(57)【要約】

【課題】 導電性、ガスバリア性、強度、耐腐食性、成形性に優れ、燃料電池セパレーターに適した熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 炭素繊維、カーボンナノチューブを熱可塑性樹脂に配合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素繊維及びカーボンナノチューブを含有する熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 炭素繊維の配合量が10～70重量%、カーボンナノチューブの配合量が0.1～15重量%である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 炭素繊維の数平均繊維長(L)と繊維径(d)との比(L/d)が10～10,000である請求項1または2記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 熱可塑性樹脂がポリオレフィン、ポリアミド、ポリアセタール、非液晶ポリエステル、ポリフェニレンオキシド、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、液晶ポリエステル、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミドおよびこれらのブレンド物からなる群から選ばれる一種以上である請求項1～3のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】 熱可塑性樹脂がポリフェニレンスルフィドまたは液晶ポリエステルである請求項1～3のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】 熱可塑性樹脂がポリフェニレンスルフィドである請求項1～3のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を成形して得られる成形品。

【請求項8】 成形品中の炭素繊維の数平均繊維長(L)と繊維径(d)との比(L/d)が5～5,000である請求項7に記載の成形品。

【請求項9】 請求項1～6のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を成形して得られる燃料電池用セパレーター。

【請求項10】 成形品中の炭素繊維の数平均繊維長(L)と繊維径(d)との比(L/d)が5～5,000である請求項9に記載の燃料電池用セパレーター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭素繊維およびカーボンナノチューブを含有する熱可塑性樹脂組成物およびそれから得られる成形品に関する。更に詳しくは、炭素繊維およびカーボンナノチューブを含有する導電性および成形性に優れた熱可塑性樹脂組成物およびそれから得られる成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、炭酸ガス排出問題に対応するために石油資源から得ていたエネルギーを石油資源に依らない方法でエネルギーを供給する方法が検討されている。その一つに燃料電池があり、燃料電池車用電源や一般家庭用電源への普及を目指して開発が盛んに行われている。

【0003】燃料電池の各セルは、反応を司る電解質、

電解質を挟む1対の電極、電極に接触して電極からの集電を行うと共にガス流路、冷却水路を供給するセパレーターから形成されている。

【0004】このうち、セパレーターは電極からの集電機能を有するために高度な導電性が必要である。また、両面に燃料ガス流路および冷却水流路を形成するため、ガスバリア性、強度、耐腐食性などが要求される。更にガス流路および冷却水流路を形成する必要がある、優れた成形性が要求される。

【0005】従来方法としては、膨張黒鉛粒子を加圧して予備シートを形成させた後、ガス流路や冷却水流路の付いた最終形状の金型で加圧して作製する方法(特開平10-125337号公報)、金属セパレーター表面に貴金属マトリックス中にフッ素樹脂またはフッ化黒鉛粒子が共析、分散された貴金属複合メッキ被膜を形成する方法(特開2000-36309号公報)、フェノール樹脂のような熱硬化性樹脂に多量の黒鉛を配合し、プレス成形により成形する方法(特開平10-334927号公報)、微細な空隙部を有する金属材料の空隙部に導電性樹脂材料を緻密に充填する方法(特開2000-67882号公報)、液晶ポリマーに黒鉛系炭素材を多量に配合する方法(特開2000-17179号公報)などが考案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記特開平10-125337号公報に記載されている方法では細かいガス流路、冷却水流路を金型形状どおりに忠実に形成することが困難な上に撓水性、強度が不足するために高分子化合物の塗布、含浸等が必要になるという問題点がある。また、前記特開2000-36309号公報に記載されている方法では主材として金属を用いているために重量が大きくなること、また貴金属をベースとする材料の被膜を形成させることからコストが高くなる上に工程が複雑となり、現実的ではない。更に前記特開平10-334927号公報に記載されている方法では多量の黒鉛を配合した熱硬化性樹脂のプレス成形では細かいガス流路、冷却水流路を金型形状どおりに忠実に形成することが困難な上に、成形時間が長く、生産性に劣るという問題点がある。前記特開2000-67882号公報に記載されている方法では金属材料を使用しているために錆の発生やイオンの溶出により出力が低下したり、耐久性が低下するという問題点があった。前記特開2000-17179号公報に記載されている方法では高度な導電性を付与することはできるものの材料強度が低い上に流動性に劣り、生産性に劣るという問題点がある。

【0007】このように従来の材料・方法では導電性、ガスバリア性、強度、耐腐食性に優れたセパレーターを効率良く、安価に製造するための材料や方法が見出されていなかった。

【0008】そこで本発明ではこのような用途に適しており、ガスバリア性、強度、耐腐食性、成形性に優れた材料および成形品を提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、熱可塑性樹脂に炭素繊維とカーボンナノチューブを併用して配合することにより、熱可塑性樹脂の成形性を損なうことなく高強度化でき、かつ高度な導電性を付与し得ることを見出し、本発明に到達した。

【0010】すなわち、本発明は、

1. 炭素繊維及びカーボンナノチューブを含有する熱可塑性樹脂組成物、
2. 炭素繊維の配合量が10～70重量%、カーボンナノチューブの配合量が0.1～15重量%である前記1記載の熱可塑性樹脂組成物、
3. 炭素繊維の数平均繊維長(L)と繊維径(d)との比(L/d)が10～10,000である前記1または2記載の熱可塑性樹脂組成物、
4. 熱可塑性樹脂がポリオレフィン、ポリアミド、ポリアセタール、非液晶ポリエステル、ポリフェニレンオキシド、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、液晶ポリエステル、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミドおよびこれらのブレンド物からなる群から選ばれる一種以上である前記1～3のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物、
5. 熱可塑性樹脂がポリフェニレンスルフィドまたは液晶ポリエステルである前記1～3のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物、
6. 熱可塑性樹脂がポリフェニレンスルフィドである前記1～3のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物、
7. 前記1～6のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を成形して得られる成形品、
8. 成形品中の炭素繊維の数平均繊維長(L)と繊維径(d)との比(L/d)が5～5,000である前記7に記載の成形品、
9. 前記1～6のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を成形して得られる燃料電池用セパレーター、
10. 成形品中の炭素繊維の数平均繊維長(L)と繊維径(d)との比(L/d)が5～5,000である前記9に記載の燃料電池用セパレーターを提供するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。

【0012】本発明で使用する炭素繊維はポリアクリル繊維を原料とするPAN系炭素繊維、石油精製の残さであるピッチを原料とするピッチ系炭素繊維のいずれも使用できる。

【0013】本発明で使用する炭素繊維の径について

は特に制限は無いが、通常1～30 μ mであり、好ましくは3～20 μ mであり、更に好ましくは5～15 μ mである。

【0014】本発明で使用する炭素繊維の長さには特に制限は無い。長い方が機械特性、導電性にとっては有利に作用するが、成形時の流動性の点では繊維は短い方が有利である。要求される導電性および成形性との兼ね合いから適宜選択すれば良い。通常押出機によるコンパウンドや射出成形等の成形工程によって、繊維は破損する。このため、成形前のペレット中のガラス繊維及び炭素繊維の繊維長及び繊維径としては、数平均繊維長(L)と繊維径(d)の比(L/d)が10～10,000の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは10～8,000である。また、成形品中におけるL/dとしては、5～5,000の範囲にあることが好ましく、更に好ましくは10～3,000である。

【0015】L/dが上記範囲であると、機械物性、導電性に優れる一方、成形時の流動性にも優れ、繊維同士が絡み合いにくく、分散が良好となる。

【0016】なお、上記の数平均繊維長はペレットまたは成形品を450℃×5時間、アルゴンガス雰囲気下において熱分解させて残った灰分から、1,000本の繊維について顕微鏡観察により測定した値から算出した値である。

【0017】本発明で使用する炭素繊維はチョップド繊維として押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどでカーボンナノチューブと熱可塑性樹脂と共に熔融混練しても良いし、プルトルージョン法のように炭素繊維の単繊維または繊維束を熔融した熱可塑性樹脂に含浸させながら引き取ったものをカーボンナノチューブと熱可塑性樹脂と共に熔融混練しても良い。あるいはスクリュー及び/またはシリンダーの少なくとも1部を表面異形加工した開繊・繊維長制御機構部を有する押出機を使用し、この押出機に熱可塑性樹脂を供給して熔融させ、熔融樹脂中に連続状態の炭素繊維を供給して上記開繊・繊維長制御機構部で開繊・切断し、熔融樹脂中に均一分散させ、押出機から押出したものをカーボンナノチューブと熱可塑性樹脂と共に熔融混練しても良い。この方法では単繊維を集束したロービングが好ましく用いられる。集束本数は特に限定されず、単繊維のモノフィラメントを10～50000本集束したものが作業性の面で好ましく用いられる。この方法で用いられる押出機は、連続状態の繊維を開繊し、繊維長さを制御するようにスクリュー及び/又はシリンダーを加工した単軸または多軸のスクリュー式押出機であって、その内部に連続した繊維状強化材の開繊度や繊維長の制御機構部を有するものである。

【0018】本発明の樹脂組成物に配合される炭素繊維の重量には特に制限は無いが、成形時の流動性、得られる成形品の比重及び強度、導電性の観点から樹脂組成物

10

20

30

40

50

全体の10～70重量%であることが好ましい。より好ましくは15～70重量%、更に好ましくは20～65重量%である。

【0019】本発明で使用するカーボンナノチューブは、炭素六角網面が円筒状に閉じた単層構造あるいはこれらの円筒構造が入れ子状に配置された多層構造をした材料のことである。単層構造のみから構成されていても多層構造のみから構成されていても良く、単層構造と多層構造が混在していてもかまわない。また部分的にカーボンナノチューブの構造を有している炭素材料も使用で

【0020】カーボンナノチューブは、例えば炭素電極間にアーク放電を発生させ、放電用電極の陰極表面に成長させる方法、シリコンカーバイドにレーザービームを照射して加熱・昇華させる方法、遷移金属系触媒を用いて炭化水素を還元雰囲気下の気相で炭化する方法などによって製造することができる。製造方法の違いによって得られてくるカーボンナノチューブのサイズや形態は変

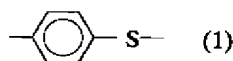
【0021】本発明の樹脂組成物に配合されるカーボンナノチューブの重量には特に制限は無いが、成形時の流動性、得られる成形品の比重及び強度、導電性の観点から樹脂組成物全体の0.1～15重量%であることが好ましい。より好ましくは0.5～10重量%、更に好ましくは1～8重量%である。

【0022】本発明で使用する熱可塑性樹脂の種類には特に制限は無いが、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリアセタール、非液晶ポリエステル、ポリフェニレンオキシド、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、液晶ポリエステル、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミドおよびこれらのブレンド物からなる群から選ばれる一種が好ましく用いられる。これらの中でも流動性の面からポリフェニレンスルフィドおよび液晶ポリエステルが特に好ましい。

【0023】本発明で用いられるポリフェニレンスルフィド樹脂とは、一般式(1)で表される繰り返し単位を有する重合体であり、その含有量は耐熱性の面から70モル%以上であることが好ましく、より好ましくは80モル%以上、特に好ましくは90モル%以上である。繰り返し単位(1)の含有量が70モル%未満の場合には耐熱性および剛性が低下する傾向が見られる。一般式(1)以外の繰り返し単位としては、一般式(2)～(8)で表される構造単位が用いられる。

【0024】

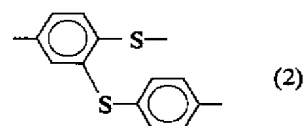
【化1】



(1)

【0025】

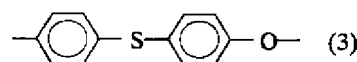
【化2】



(2)

【0026】

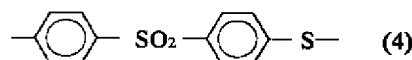
【化3】



(3)

【0027】

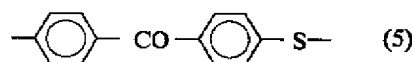
【化4】



(4)

【0028】

【化5】



(5)

【0029】

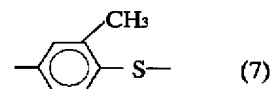
【化6】



(6)

【0030】

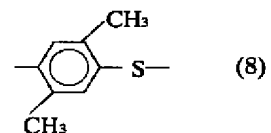
【化7】



(7)

【0031】

【化8】



(8)

【0032】本発明で用いるポリフェニレンスルフィド樹脂としては、長さ31.75mm、径2.10mmのオリフィスを用い、温度316℃、荷重20gで測定した時のメルトフローレイト（以下MFRと略す）が50～200g/minであるものが好ましい。更に好ましくは50～150g/10min、とりわけ70～150g/10minが好ましい。

【0033】また、本発明で用いるポリフェニレンスルフィド樹脂の灰分は、450～500℃で炭化させた後、538℃で6時間灰化させた時の灰分残さ量で0.30重量%以下であることが好ましい。更に好ましくは0.25重量%以下、とりわけ0.22重量%以下が好ましい。

【0034】このようなポリフェニレンスルフィド樹脂は公知の方法、例えば特公昭45-3368号公報、特

公昭52-12240号公報、特開昭61-7332号公報に記載されている方法を用いて製造することができる。本発明においては、前記公報に記載されている方法で得られたポリフェニレンスルフィド樹脂を空气中加熱により架橋・高分子量化、窒素などのガス雰囲気下あるいは減圧下での熱処理、有機溶剤・熱水・酸性水溶液・アルカリ性水溶液などによる洗浄を施した上で使用しても良い。特に有機溶剤で洗浄すると低分子量成分が除去されるため、溶融成形時のガス発生、金型腐蝕は低減される。その場合の有機溶剤としては、N-メチルピロリドン、N, N'-ジメチルホルムアミド、N, N'-ジメチルアセトアミド、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホンアミド、ピペラジノンなどの含窒素溶剤、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホランなどのスルホン系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノンなどのケトン系溶剤、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、1, 4-ジオキササン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤、クロロホルム、メチレンジクロリド、四塩化炭素、トリクロロエチレン、ジクロロエチレン、クロルベンゼンなどのハロゲン系溶剤、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのアルコール系溶剤、フェノール、クレゾールなどのフェノール系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの飽和炭化水素系溶剤などが挙げられる。

【0035】また、酸性水溶液、アルカリ性水溶液については、ポリフェニレンスルフィド樹脂を分解する作用の無いものであれば特に制限は無く、酢酸、塩酸、硫酸、リン酸、有機カルボン酸、有機スルホン酸、各種水酸化アルカリ水溶液などが用いられる。

【0036】また、酸無水物、エポキシ基、イソシアネート基などの官能基を有する化合物で処理しても良い。

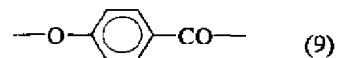
【0037】本発明で用いられる液晶ポリエステルは芳

香族オキシカルボニル単位、芳香族ジオキシ単位、脂肪族ジオキシ単位、芳香族ジカルボニル単位から選ばれる構造単位からなる。芳香族オキシカルボニル単位の実例としてはp-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸から生成する構造単位、芳香族ジオキシ単位の実例としては4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ヒドロキノン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ト-ブチルヒドロキノン、フェニルヒドロキノン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルから生成する構造単位、脂肪族ジオキシ単位の実例としてはエチレングリコール、プロピレングリコールから生成する構造単位、芳香族ジカルボニル単位の実例としてはテレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、1, 2-ビス(2-クロロフェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸から生成する構造単位が挙げられる。

【0038】好ましい液晶ポリエステルは、構造単位(9)、(10)、(11)からなる液晶ポリエステルである。

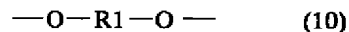
【0039】

【化9】



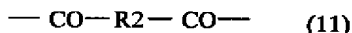
【0040】

【化10】



【0041】

【化11】



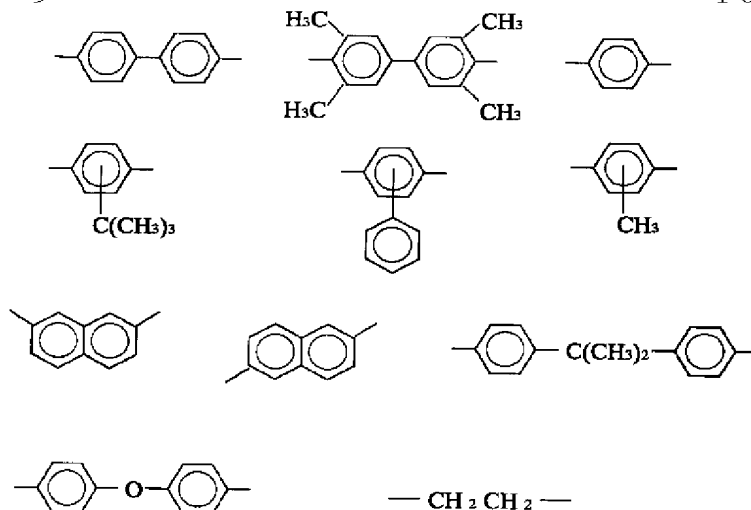
【0042】ただし、式中R1は次の化学構造から選ばれた1種以上を表す。

【0043】

【化12】

9

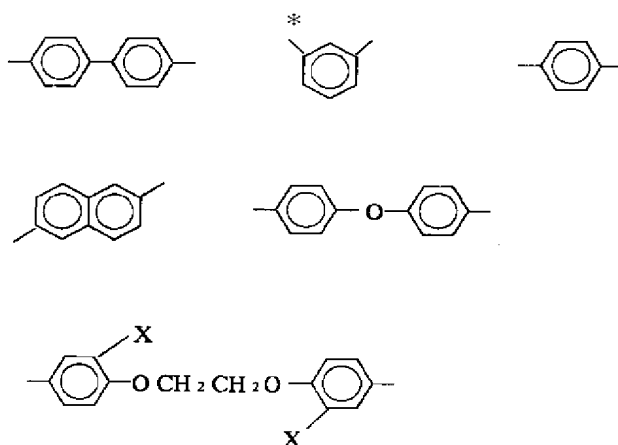
10



【0044】また式中R2は次の化学構造から選ばれた1種以上を表す。ただし、Xは水素原子またはハロゲン原子を表す。

*【0045】

【化13】



【0046】上記構造単位のうち、(10)についてはR1が4,4'-ビフェニレン、1,4-フェニレン、ジメチレンであるものが好ましく、(11)についてはR2が1,4-フェニレン、2,6-ナフタレンであるものが好ましい。

【0047】本発明で好ましく用いられる液晶ポリエステルは上記の如く構造単位(9)、(10)、(11)からなる共重合体である。その共重合組成は任意に選ぶことができるが、次のような組成が好ましい。

【0048】上記構造単位(9)及び(10)の合計は構造単位(9)、(10)および(11)の合計に対して30~95m〇1%が好ましく、40~90m〇1%がより好ましい。また、構造単位(11)は構造単位(9)、(10)および(11)の合計に対して70~5m〇1%が好ましく、60~10m〇1%がより好ましい。また、構造単位(9)の構造単位(10)に対するm〇1比〔(9)〕/〔(10)〕は75/25~95/5であることが好ましく、より好ましくは78/22~93/7である。また、構造単位(11)は構造単位(10)と実質的に等モルであることが好ましい。こ※50

※ここで実質的に等モルとは、末端を除くポリマー主鎖を構成する構造単位が等モルであるが、末端を構成する構造単位としては必ずしも等モルとは限らないことを意味する。

【0049】本発明で好ましく用いられる上記液晶ポリエステルは上記構造単位(9)~(11)を構成する成分以外に、3,3'-ジフェニルジカルボン酸、2,2'-ジフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸などの脂肪族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸などの脂環式ジカルボン酸、クロロヒドロキノン、3,4'-ジヒドロキシジフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのジフェノール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジメタノールなどの脂肪族または脂環式ジオール、m-ヒドロキシ安息香酸、2,6-ヒドロキシナフトエ酸などの芳香族ヒドロキシ

カルボン酸などを液晶性を損なわない範囲で共重合せしめることができる。

【0050】液晶ポリエステル樹脂の対数粘度には特に制限は無いが、ペンタフルオロフェノール中、0.1g/dL濃度、60℃で測定した値が0.5~15dL/gであることが好ましく、1~10dL/gであることが特に好ましい。

【0051】また、液晶ポリエステルの熔融粘度には特に制限は無いが、流動性の面から融点+10℃の温度、ざり速度1,000sec⁻¹での値が0.5~200Pa・secであることが好ましく、0.5~100Pa・secであることが好ましい。なお、ここで言う融点(T_m)とは示差走査熱量測定において、室温から20℃/分の昇温条件で測定した時に観測される吸熱ピーク温度(T_{m1})を観測後、T_{m1}+20℃の温度で5分間保持した後、20℃/分の降温条件で室温まで冷却した後、再度20℃/分の昇温条件で昇温した時に観測される吸熱ピーク温度(T_{m2})のことを指す。

【0052】液晶ポリエステルの製造方法には特に制限が無く、公知のポリエステルの重縮合方法に準じて製造することができる。例えば次のような方法で製造できる。

(1) p-ヒドロキシ安息香酸などのオキシカルボニル単位形成性成分を除く成分から得られたポリエステルとp-ヒドロキシ安息香酸とを乾燥窒素気流下で加熱溶解し、アシドリシス反応によって共重合ポリエステルフラグメントを生成させ、次いで減圧・増粘させる方法。

(2) p-アセトキシ安息香酸および4,4'-ジアセトキシジフェニル、ジアセトキシベンゼンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物のジアシル化物と2,6-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸から脱酢酸縮重合反応させる方法。

(3) p-ヒドロキシ安息香酸および4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ヒドロキノンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物と2,6-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸に無水酢酸を反応させてフェノール性水酸基をアシル化した後、脱酢酸重縮合反応する方法。

(4) p-ヒドロキシ安息香酸のフェニルエステル及び4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ヒドロキノンなどのジフェノールと2,6-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸のジフェニルエステルから脱フェノール重縮合反応により液晶ポリエステルを製造する方法。

(5) p-ヒドロキシ安息香酸および2,6-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸に所定量のジフェニルカーボネートを反応させてそれぞれジフェニルエステルとした後、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ヒドロキノンなどのジフェノールを加え、脱フェノール重縮合反応により液晶

ポリエステルを製造する方法。

(6) ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルあるいはそのオリゴマーまたはビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレートなど芳香族ジカルボン酸のビス(β-ヒドロキシエチル)エステルの存在下で上記

(2)または(3)の方法により液晶ポリエステルを製造する方法。

【0053】液晶ポリエステルの重縮合反応は無触媒でも進行するが、酢酸第1錫、テトラブチルチタネート、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、三酸化アンチモン、金属マグネシウムなどの金属化合物を使用することができる。

【0054】本発明で用いられる樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、ガラス繊維、チタン酸カリウムウィスカ、酸化亜鉛ウィスカ、硼酸アルミニウムウィスカ、アラミド繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石こう繊維、金属繊維などの繊維状充填剤、ワラストナイト、ゼオライト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、パイロフィライト、ベントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケートなどの珪酸塩、アルミナ、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄などの金属化合物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウムなどの水酸化物、ガラスビーズ、ガラスフレーク、セラミックビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素およびシリカなどの非繊維状充填剤が挙げられ、これらは中空であってもよく、さらにはこれら充填剤を2種類以上併用することも可能である。また、より優れた機械的強度を得る目的でこれら繊維状/非繊維状充填材をイソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エポキシ化合物などのカップリング剤で予備処理して使用してもかまわない。

【0055】さらに、本発明の樹脂組成物には、タルク、カオリン、有機リン化合物、ポリエーテルエーテルケトンなどの結晶核剤、次亜リン酸塩などの着色防止剤、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミンなどの酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、紫外線防止剤、染料や顔料などの着色剤、帯電防止剤などの添加剤を添加することができる。

【0056】本発明の樹脂組成物の製造方法に特に制限は無い。炭素繊維、カーボンナノチューブ、熱可塑性樹脂、その他成分を一括してドライブレンドした後、押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどで熔融混練しても良いし、予め熱可塑性樹脂と炭素繊維を熔融押出したペレットとカーボンナノチューブ、その他成分を熔融混練しても良い。あるいはフルトルージョン法で製造した炭素繊維/熱可塑性樹脂ペレットと予め熱可塑性樹脂と

カーボンナノチューブ、その他成分を熔融混練したペレットを更に熔融混練しても良い。

【0057】本発明の成形品の製造方法に特に制限は無く、射出成形、射出圧縮成形、プレス成形などを用いることができるが、生産効率の観点から射出成形が好ましい。炭素繊維、カーボンナノチューブ、熱可塑性樹脂、その他成分を一括してドライブレンドした後、そのまま射出成形しても良いし、一旦全成分を熔融押出してペレタイズしてから射出成形しても良い。あるいはプルトルージョン法で製造した炭素繊維／熱可塑性樹脂ペレットと予め熱可塑性樹脂とカーボンナノチューブ、その他成分を熔融混練したペレットをドライブレンドしてそのまま射出成形しても良いし、両ペレットを一旦熔融押出してペレタイズしてから射出成形しても良い。

【0058】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例の記載に限定されるものではない。

【0059】以下の実施例においてポリフェニレンスルフィド系材料の評価用試験片は、東芝機械IS80型射出成形機にて、シリンダー温度：320℃、金型温度：140℃、射出速度：75%、射出圧力：充填下限圧力+10kg/cm²(G)の設定条件で射出成形することにより作成した。

【0060】また、液晶ポリエステル系材料の評価用試験片は、東芝機械IS80型射出成形機にて、シリンダー温度：345℃、金型温度：120℃、射出速度：75%、射出圧力：充填下限圧力+10kg/cm²(G)の設定条件で射出成形することにより作成した。

【0061】以下の実施例において、機械特性、ガス透過性、体積固有抵抗の評価は次の方法により行った。

引張特性：ASTM D638に従って測定した。

曲げ特性：ASTM D790に従って測定した。

アイゾット衝撃強度：ASTM D256に従って測定した。

ガス透過性：水素ガスについては1mm厚みの試験片を使用し、JIS K7126に記載されているA法(差圧法)に従って23℃、絶乾状態で測定した。また、水蒸気については25μm厚みの試験片を使用し、JIS Z0208に従って40℃、90%RHで測定した。

体積固有抵抗：ASTM D257に従って測定した。数平均繊維長(L)、繊維径(d)：ペレットまたは成形品を450℃×5時間、アルゴンガス雰囲気下において熱分解させて残った灰分から、1,000本の繊維について顕微鏡観察により測定して算出した。

【0062】[参考例1] ポリフェニレンスルフィド樹脂の製造

攪拌機付きオートクレーブに水酸化ナトリウム水溶液4.67kg(水酸化ナトリウム25モル)、50%水酸化ナトリウム2kg(水酸化ナトリウム25モル)な

らびにN-メチル-2-ピロリドン(以下NMPと略す。)8kgを仕込み、攪拌しながら徐々に昇温し、水3.8kgを含む留出水4.1Lを除去した。残留混合物に1,4-ジクロロベンゼン3.75kg(25.5モル)ならびにNMP2kgを加えて230℃で1時間加熱した。反応生成物を温水で5回洗浄後、90℃、pH4の酢酸水溶液25L中に投入し、1時間攪拌した。ポリフェニレンスルフィド樹脂を濾過し、濾液のpHが7になるまで90℃のイオン交換水で洗浄した後、80℃で24時間真空乾燥した。長さ31.75mm、径2.10mmのオリフィスを用い、温度316℃、荷重20gで測定した時のメルトフローレイト(MFR)は87g/min、450~500℃で炭化させた後、538℃で6時間灰化させた時の灰分残量は0.19重量%であった。

【0063】[参考例2] 液晶ポリエステル樹脂の製造

p-ヒドロキシ安息香酸995重量部、4,4'-ジヒドロキシジフェニル126重量部、テレフタル酸112重量部、固有粘度が0.61dL/gのポリエチレンテレフタレート216重量部及び無水酢酸969重量部を攪拌翼、留出管を備えた反応容器に仕込み、重縮合を行った。芳香族オキシカルボニル単位80mol%、芳香族ジオキシ単位7.5mol%、エチレンオキシ単位12.5mol%からなり、融点(Tm)314℃、0.5mmφ×10mmのオリフィスを用い、温度324℃、ずり速度1,000sec⁻¹で測定した時の熔融粘度が13Pa・secのペレットを得た。

【0064】[参考例3] 径7mm、長さ48mmのグラファイト製スティックに、先端から中心軸に沿って径3mm、深さ29mmの穴を開け、この穴にロジウム：白金：グラファイト=5：5：2の混合粉末を詰めてカーボンナノチューブ製造用陽極を作成した。一方、99.998%純度のグラファイトからなる径14mm、長さ31mmの陰極を作成した。これらの電極を真空チャンバーの中に設置し、純度99.9%のヘリウムガスでチャンバー内部を置換し、直流アーク放電を行った。陽極と陰極の間隔を常に1~2mmに制御し、圧力600torr、電流70Aで放電を行った。陰極上に生成したカーボンナノチューブを取り出した。内径5nm、外径10nm、長さ1~10μmの単層及び複層のグラファイト層からなるカーボンナノチューブが得られた。

【0065】[実施例1~8] 参考例1、参考例2で製造したポリフェニレンスルフィド樹脂及び液晶ポリエステル樹脂に直径7μmのPAN系炭素繊維(東レ製“トレカ”T300)を数平均長さ6mmに切断したチョップド繊維及び参考例3で製造したカーボンナノチューブを表1に示す比率で配合し、30mmφの2軸押出機を用いてポリフェニレンスルフィド樹脂の場合は樹脂温度320℃、液晶ポリエステル樹脂の場合には樹脂温度3

40℃で、スクリー回転数150rpmで熔融混練し、樹脂組成物のペレットを製造した。このペレットを用いて射出成形により各種試験片を作製した。各種特性*

*の評価結果を表1に示す。

【0066】

【表1】

表1

実施例		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
炭素繊維	(wt%)	30	30	30	30	15	15	50	30
カーボンナノチューブ	(wt%)	0.5	1	3	5	10	14	0.5	1
熱可塑性樹脂 *1	(種類)	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	LCP
	(wt%)	69.5	69	67	65	75	71	49.5	69
引張強度	(MPa)	215	213	188	156	121	109	205	145
引張破断伸度	(%)	2.4	2.3	2.0	1.7	1.4	1.2	2.1	2.3
曲げ強度	(MPa)	259	251	216	182	142	128	291	192
曲げ弾性率	(GPa)	20.1	19.4	17.3	16.1	11.4	10.2	22.6	22.1
アイゾット衝撃値 (Vノッチ)	(J/m)	67	54	45	42	34	32	80	71
水素ガス透過性	(cm ³ /m ² ・atm・24h)	28	27	25	23	32	28	18	15
水蒸気透過性	(cm ³ /m ² ・atm・24h)	0.29	0.28	0.25	0.24	0.33	0.27	0.19	0.15
数平均繊維長/平均繊維径	(ペレット)	71	70	71	72	71	70	73	71
	(成形品)	42	42	43	42	41	42	43	41
体積固有抵抗	(Ω・cm)	0.2	0.1	0.09	0.08	0.08	0.07	0.03	0.05

*1 PPS：ポリフェニレンスルフィド樹脂、LCP：液晶ポリエステル樹脂

【0067】実施例1～8より本発明の組成物は機械的特性、ガスバリア性、導電性に優れ、かつ射出成形可能な材料であることがわかる。

【0068】実施例1～4より、炭素繊維の配合量を30wt%に固定し、カーボンナノチューブ量を増量すると機械的特性が若干低下し、導電性が若干上昇することがわかる。

【0069】実施例5～7より、炭素繊維とカーボンナノチューブの配合量を大きく変えても機械的特性、ガスバリア性、導電性に優れ、かつ射出成形可能な材料が得られるが、カーボンナノチューブを多量に配合しても導電

※電性の大幅な向上は見られず、機械的特性は低下する傾向が見られる。

【0070】実施例8より、マトリックス樹脂を変えても機械的特性、ガスバリア性、導電性に優れ、かつ射出成形可能な材料が得られることがわかる。

【0071】〔比較例1～2〕各成分の配合比率を表2のようにする以外は実施例1と同様にして樹脂組成物を製造した。配合比率および特性評価結果を表2に示す。

【0072】

【表2】

表2

比較例		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
炭素繊維	(wt%)	30	—	黒鉛 76.8	ビッチ系炭素繊維 5
カーボンナノチューブ	(wt%)	—	3	硬化剤 4	黒鉛 25 膨張性黒鉛 50
熱可塑性樹脂 *1	(種類)	PPS	PPS	エポキシ樹脂	LCP
	(wt%)	70	97	19.2	20
引張強度	(MPa)	223	85	50	20
引張破断伸度	(%)	2.5	13.2	1.3	0.9
曲げ強度	(MPa)	267	142	111	27
曲げ弾性率	(GPa)	20.2	3.7	4.1	2.1
アイゾット衝撃値 (Vノッチ)	(J/m)	68	45	44	4.1
水素ガス透過性	($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 24\text{h}$)	28	46	53	52
水蒸気透過性	($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 24\text{h}$)	0.28	0.48	0.88	0.86
数平均繊維長/平均繊維径	(μm ノット)	70	—	—	—
	(成形品)	42	—	—	—
体積固有抵抗	($\Omega \cdot \text{cm}$)	149	1×10^5	0.09	0.07

*1 PPS：ポリフェニレンスルフィド樹脂、LCP：液晶ポリエステル樹脂

【0073】比較例1～2より、カーボンナノチューブ又は炭素繊維の一方が欠けると機械的特性、ガスバリア性、導電性、射出成形性のすべてを満足する材料が得られないことがわかる。

【0074】[実施例9] 実施例3で製造した組成物を用い、図1に示す形状の金型を使用して樹脂温度320℃、金型温度150℃、冷却時間20秒で連続射出成形を行った。連続1,000ショットを越えても不良の無い成形品が安定して得られた。図1は、燃料電池セパレーター用に水素ガス、酸素ガスまたは空気の流路を形成させた平板であり、サイズ66mm×84mm、厚み3mmである。当該平板には、ガス流路入り口A、ガス流路出口Bおよびガス流路Cが備えられている。また、ガス流路の幅は2.5mm、深さは2mmである。

【0075】[比較例3] 炭素粉末として粒径110 μm 以上かつ160 μm 以下の黒鉛粉末をエポキシ樹脂（油化シェルエポキシ製“エピコート”807）に20：80重量部の比率で混合し、次いで硬化剤（油化シェルエポキシ製“エピキュア”IBMI12を4部添加して混合脱泡した。次いでこの材料を用い、温度150℃、圧力10MPaで45分間プレス成形して各種評価試験片を作成した。更に成形後に150℃で6時間キュアした後、物性を評価した。結果を表2に示す。

【0076】表2からわかるように、導電性には優れるものの、機械的特性に劣ることがわかる。

【0077】[比較例4] 比較例3で調製した材料を用い、図1に示す形状の平板のプレス金型を使用して温度150℃、圧力10MPa、プレス時間45分で連続し*

*でプレス成形を行った。未充填、離型時破損などが発生し、10ショットを越える連続プレス成形が出来なかった。

【0078】[比較例5] 参考例2で製造した液晶ポリエステル樹脂に膨張性黒鉛（住金ケミカル社製膨張性黒鉛TEG-80LTE-U）、カーボンブラック（ケッチェンブラックインターナショナル社製ケッチェンブラックEC）、ビッチ系炭素繊維（三菱化学製ダイアリードK223QG）を表2に示す割合で配合し、溶融押出した。得られたペレットを用いて射出成形を試みたが成形できなかった。また、温度340℃、圧力10MPaで溶融プレス成形を行って各種評価試験片を作成し、物性を評価した。結果を表2に示す。表2からわかるように、導電性には優れるものの機械的特性に劣ることがわかる。

【0079】

【発明の効果】本発明を用いることにより、従来の方法では得られなかった成形性に優れかつ高度な導電性を有する樹脂組成物および成形品を得ることができる。また本発明の樹脂組成物より優れた燃料電池セパレーターを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例9、比較例4で使用した平板の平面構造図である。

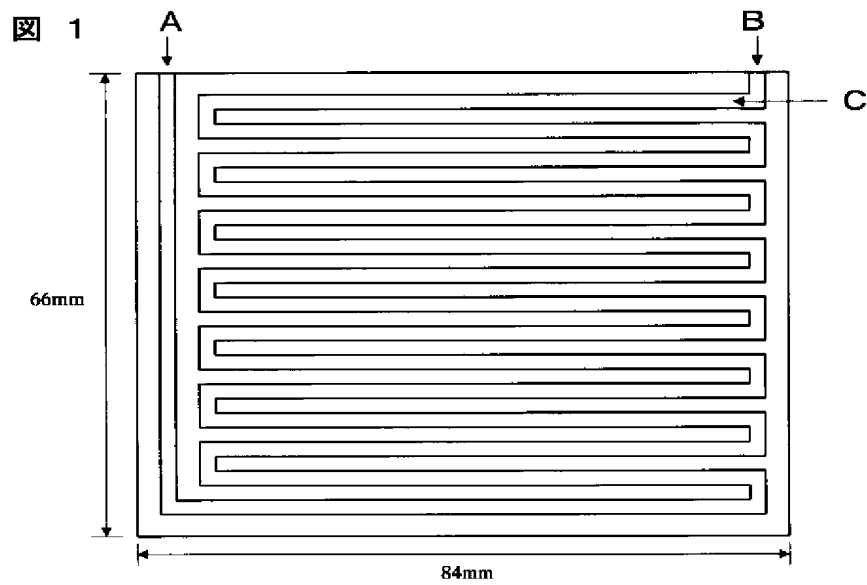
【符号の説明】

A：ガス流路入り口

B：ガス流路出口

C：ガス流路

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	B
// B 2 9 K 83:00		B 2 9 K 83:00	
105:12		105:12	
B 2 9 L 31:00		B 2 9 L 31:00	

F ターム(参考) 4F071 AA02 AA43 AA62 AB03 AD01
 AD06 AD07 AE15 AF08 AF37
 AH15 BA01 BB05 BC03
 4F206 AA24 AA34 AB18 AB25 AC07
 AE03 JA07 JF02
 4J002 AA011 BB001 CB001 CF001
 CG001 CH071 CH091 CL001
 CM041 CN011 CN031 DA016
 FA046 FA116 FD010 FD116
 GQ02
 5H026 AA02 CC03 EE05 EE18 HH01
 HH03 HH05

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2002-097375**

(43)Date of publication of
application : **02.04.2002**

(51)Int.Cl.

C08L101/00
B29C 45/00
C08J 5/00
C08K 7/06
H01M 8/02
// B29K 83:00
B29K105:12
B29L 31:00

(21)Application
number : **2000-289624**

(71)
Applicant : **TORAY IND INC**

(22)Date of filing : **22.09.2000**

(72)Inventor : **OKITA SHIGERU**
SUZUKI ATSUSHI

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND MOLDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermoplastic resin composition having excellent electroconductivity, gas barrier properties, strength, corrosion resistance and moldability, suitable for a separator for a fuel cell.

SOLUTION: This thermoplastic resin composition is obtained by compounding a thermoplastic resin with a carbon fiber and a carbon nanotube.

Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (***).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 23:37:09 JST 10/02/2008

Dictionary: Last updated 09/12/2008 / Priority: 1. Chemistry / 2. Electronic engineering / 3. Mechanical engineering

CLAIM + DETAILED DESCRIPTION

[Claim(s)]

[Claim 1] The thermoplastics constituent containing carbon fiber and a carbon nanotube.

[Claim 2] The thermoplastics constituent according to claim 1 whose loadings of 10 to 70 weight % and a carbon nanotube the loadings of carbon fiber are 0.1 to 15 weight %.

[Claim 3] The thermoplastics constituent according to claim 1 or 2 the number mean fiber length (L) of carbon fiber and whose ratio (L/d) with the diameter of fiber (d) are 10-10,000.

[Claim 4] Thermoplastics Polyolefine, polyamide, polyacetal, non-liquid crystal polyester, Polyphenylene oxide, polycarbonate, a polyphenylene sulfide, The thermoplastics constituent according to claim 1 to 3 which is more than a kind chosen from the group which consists of liquid crystal polyester, polyether ketone, a polyether ether ketone, polysulfone, polyether sulphone, polyether imide, and such mixed material.

[Claim 5] The thermoplastics constituent according to claim 1 to 3 whose thermoplastics is a polyphenylene sulfide or liquid crystal polyester.

[Claim 6] The thermoplastics constituent according to claim 1 to 3 whose thermoplastics is a polyphenylene sulfide.

[Claim 7] Mold goods obtained by fabricating a thermoplastics constituent according to claim 1 to 6.

[Claim 8] Mold goods according to claim 7 the number mean fiber length (L) of carbon fiber in mold goods and whose ratio (L/d) with the diameter of fiber (d) are 5-5,000.

[Claim 9] The separator for fuel cells obtained by fabricating a thermoplastics constituent according to claim 1 to 6.

[Claim 10] The separator for fuel cells according to claim 9 the number mean fiber length (L) of carbon fiber in mold goods and whose ratio (L/d) with the diameter of fiber (d) are 5-5,000.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the mold goods obtained from the thermoplastics constituent and it containing carbon fiber and a carbon nanotube. Furthermore, it is related with the mold goods obtained from the thermoplastics constituent and it which were excellent in the conductivity and moldability containing carbon fiber and a carbon nanotube in detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order to cope with a carbon-dioxide-gas blowdown problem in recent years, the method of supplying energy by the method which does not depend the energy acquired from petroleum resources on petroleum resources is examined. A fuel cell is in one of them, and development is briskly

performed aiming at spread to the power supply for fuel-cell vehicles, or a power supply for home use.

[0003] Each cell of a fuel cell is formed from the separator which supplies a gas stream way and a cooling channel while it contacts one pair of electrodes and the electrode which sandwich the electrolyte which manages a reaction, and an electrolyte and performs current collection from an electrode.

[0004] Among these, since it has a current collection function from an electrode, advanced conductivity is required for a separator. Moreover, in order to form a fuel gas passage and a cooling water pass in both sides, gas barrier property, hardness, corrosion resistance, etc. are required. Furthermore, it is necessary to form a gas stream way and a cooling water pass, and the outstanding moldability is required.

[0005] After pressurizing expanded graphite grains and making a reserve sheet form as a conventional method, How to pressurize and produce with the metal pattern of final shape to which the gas stream way and the cooling water pass were attached (JP,H10-125337,A), A fluororesin or graphite fluoride grains in a noble-metals matrix on the metal separator surface Eutectoid, How to form the distributed noble-metals composite plating film (JP,2000-36309,A), How to blend a lot of graphite with a thermosetting resin like a phenol resin, and fabricate by press forming (JP,H10-334927,A), The method (JP,2000-67882,A) of filling up precisely with a conductive resin material the opening part of a metallic material which has a detailed opening part, the method (JP,2000-17179,A) of blending a graphite system carbon material with a liquid crystal polymer so much, etc. are devised.

[0006]

[Problem to be solved by the invention] However, by the method indicated to said JP,H10-125337,A, since the top where it is difficult to form faithfully as metal pattern form a fine gas stream way and a cooling water pass runs short of water repellence and hardness, there is a trouble that spreading of a high molecular compound, sinking in, etc. are needed. Moreover, since the metal is used as a main material by the method indicated to said JP,2000-36309,A and the film of the material which uses that weight becomes large and noble metals as a base is made to form, cost turns high up and a process becomes complicated, and it is not realistic. Furthermore, by the method indicated to said JP,H10-334927,A, the trouble that cycle time is long and it is inferior to productivity is in press forming of the thermosetting resin which blended a lot of graphite in the top where it is difficult to form faithfully as metal pattern form a fine gas stream way and a cooling water pass. By the method indicated to said JP,2000-67882,A, there was a trouble that an output declines according to a development of rust or elution of an ion since the metallic material is used, or endurance fell. The trouble that the material strength of what can give advanced conductivity by the method indicated to said JP,2000-17179,A is inferior to flowability in a low top, and inferior to productivity is *****.

[0007] Thus, by the conventional material and method, the material or the method for it being efficient and manufacturing inexpensive the separator excellent in conductivity, gas barrier property, hardness, and corrosion resistance were not found out.

[0008] So, in this invention, are suitable for such a use and let it be a technical problem to offer material and mold goods excellent in gas barrier property, hardness, corrosion resistance, and moldability.

[0009]

[Means for solving problem] Then, as a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned technical problem should be solved, by using together and blending carbon fiber and a carbon nanotube with thermoplastics, this invention persons found out that-izing could be carried out [high intensity] and advanced conductivity could be given, without spoiling the moldability of thermoplastics, and reached this invention.

[0010] Namely, the thermoplastics constituent with which this invention contains 1. carbon fiber and a carbon nanotube, 2. Thermoplastics Constituent of Said One Description whose Loadings of 10 to 70 Weight % and Carbon Nanotube Loadings of Carbon Fiber are 0.1 to 15 Weight %, 3. Said 1 or Thermoplastics Constituent of Two Descriptions Number Mean Fiber Length (L) of Carbon Fiber and whose Ratio (L/d) with Diameter of

Fiber (D) are 10-10,000, Thermoplastics 4. Polyolefine, Polyamide, Polyacetal, Non-liquid crystal polyester, polyphenylene oxide, polycarbonate, A polyphenylene sulfide, liquid crystal polyester, polyether ketone, A polyether ether ketone, polysulfone, polyether sulphone, A thermoplastics constituent given in either [which is more than a kind chosen from the group which consists of polyether imide and such mixed material / said] 1-3, 5. Thermoplastics Constituent Given in Either [whose Thermoplastics is Polyphenylene Sulfide or Liquid Crystal Polyester / Said] 1-3, Thermoplastics Constituent Given in Either [whose 6. Thermoplastics is Polyphenylene Sulfide / Said] 1-3, 7. Mold Goods Obtained by Either [Said] 1-6 by Fabricating Thermoplastics Constituent of Description to it, 8. Mold Goods Given in Said 7 Number Mean Fiber Length (L) of Carbon Fiber in Mold Goods and whose Ratio (L/d) with Diameter of Fiber (D) are 5-5,000, 9. The number mean fiber length (L) of carbon fiber in the separator for fuel cells obtained by either [said] 1-6 by fabricating the thermoplastics constituent of a description to it and 10. mold goods and a ratio (L/d) with the diameter of fiber (d) provide with the separator for fuel cells of a description said 9 which is 5-5,000.

[0011]

[Mode for carrying out the invention] This invention is explained in detail below.

[0012] The carbon fiber used by this invention can use both the PAN system carbon fiber which uses Pori acrylic fiber as a raw material, and the pitch based carbon fiber which uses as a raw material pitch which is ***** at the time of petroleum refining.

[0013] Although there is no restriction in particular about the path of the carbon fiber used by this invention, it is usually 1-30 micrometers, is 3-20 micrometers preferably, and is 5-15 micrometers still more preferably.

[0014] There is no restriction in particular in the length of the carbon fiber used by this invention. Although the longer one acts advantageously for machine characteristics and conductivity, in respect of the flowability at the time of shaping, the shorter one of fiber is advantageous. What is necessary is just to choose from balance with the conductivity and moldability which are demanded suitably. Usually, fiber is damaged according to forming cycles by an extruder, such as a compound and injection molding. For this reason, as the fiber length and the diameter of fiber of glass fiber in the pellet before shaping, and carbon fiber, it is 10-8,000 that the ratio (L/d) of number mean fiber length (L) to the diameter of fiber (d) is in the range of 10-10,000 desirable still more preferably. Moreover, as L/d in mold goods, it is 10-3,000 that it is in the range of 5-5,000 desirable still more preferably.

[0015] While it excels that L/d is the above-mentioned range in machine physical properties and conductivity, it excels also in the flowability at the time of shaping, fiber does not become entangled easily, and dispersion becomes good.

[0016] In addition, the above-mentioned number mean fiber length is the value computed from the value measured by microscope observation about 1 or 000 fiber from the ash content which was made to carry out the pyrolysis of a pellet or the mold goods under an argon gas atmosphere for 450 degree-Cx 5 hours, and remained.

[0017] The carbon fiber used by this invention as chopped fiber An extruder, a kneader, [may carry out melting kneading with a carbon nanotube and thermoplastics with a Banbury mixer etc., and] You may carry out melting kneading of what was taken over while infiltrating the thermoplastics which fused the single fiber or fiber bundle of carbon fiber like the protrusion rod method with a carbon nanotube and thermoplastics. Or the extruder which has the filamentation and the fiber length control mechanism part which carried out surface variant processing of at least one copy of a screw and/or a cylinder is used. Melting of the thermoplastics may be supplied and carried out to this extruder, carbon fiber of the successive state is supplied into melting resin, in the above-mentioned filamentation and fiber length control mechanism part, it may cut, uniform dispersion may be carried out into melting resin, and melting kneading of filamentation and the thing extruded from the extruder may be carried out with a carbon nanotube and thermoplastics. By this method, roving which

converged single fiber is used preferably. A convergence number in particular is not limited but what converged the monofilament of single fiber 10-50000 is preferably used in respect of workability. The extruder used by this method carries out filamentation of the fiber of the successive state, and as a fiber length is controlled, it is a screw-type extruder of a single shaft or a multiple spindle into which the screw and/or the cylinder were processed, and it has the control mechanism part of the degree of filamentation of a fibrous reinforcing material, or fiber length which followed that inside.

[0018] Although there is no restriction in particular in the weight of the carbon fiber blended with the resin composition object of this invention, it is desirable that they are a conductive viewpoint to the flowability at the time of shaping, the specific gravity of the mold goods obtained and hardness, and 10 to 70weight % of the whole resin composition object. It is 20 to 65 weight % still more preferably 15 to 70weight % more preferably.

[0019] The carbon nanotube used by this invention is the material to which the layer structures which the carbon hexagon-head mesh plane closed cylindrical, or such cylinder structures carried out multilayer structure arranged in the shape of a nest. You may consist of only multilayer structures, even if it consists of only layer structures, and it does not matter even if layer structure and multilayer structure are intermingled. Moreover, the carbon material which has the structure of the carbon nanotube partially can also be used. Moreover, it may be called by a designation called a graphite fibril nanotube besides a designation called a carbon nanotube.

[0020] A carbon nanotube generates arc discharge, for example between carbon electrodes. It can manufacture using heating, the method of making it sublimate, and a transition metal system catalyst by the method of carbonizing a hydrocarbon by the gaseous phase under reducing atmosphere etc. by irradiating a laser beam at the method and silicon carbide which are grown up into the cathode surface of the electrode for discharge. Anything of a form can be used although size and the form of a carbon nanotube which are acquired by the difference in the manufacture method change.

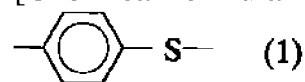
[0021] Although there is no restriction in particular in the weight of the carbon nanotube blended with the resin composition object of this invention, it is desirable that they are a conductive viewpoint to the flowability at the time of shaping, the specific gravity of the mold goods obtained and hardness, and 0.1 to 15weight % of the whole resin composition object. It is 1 to 8 weight % still more preferably 0.5 to 10weight % more preferably.

[0022] Although there is no restriction in particular in the kind of thermoplastics used by this invention, polyolefine, Polyamide, polyacetal, non-liquid crystal polyester, polyphenylene oxide, A kind chosen from the group which consists of polycarbonate, a polyphenylene sulfide, liquid crystal polyester, polyether ketone, a polyether ether ketone, polysulfone, polyether sulphone, polyether imide, and such mixed material is used preferably. Especially a field to a fluid polyphenylene sulfide and liquid crystal polyester are desirable also in these.

[0023] the polyphenylene sulfide resin used by this invention is a polymer which has the repetition unit expressed with a general formula (1), and, as for the content, it is desirable that it is more than 70 mol % from a heat-resistant field -- more -- desirable -- more than 80 mol % -- it is more than 90 mol % especially preferably. When the content of a repetition unit (1) is less than [70 mol %], the tendency for a heat-resisting property and rigidity to fall is seen. As repetition units other than a general formula (1), the structural unit expressed with general formula (2) - (8) is used.

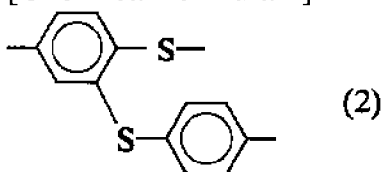
[0024]

[Chemical formula 1]



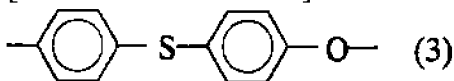
[0025]

[Chemical formula 2]



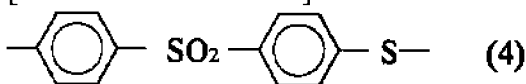
[0026]

[Chemical formula 3]



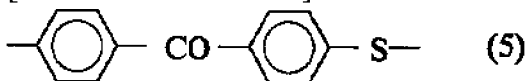
[0027]

[Chemical formula 4]



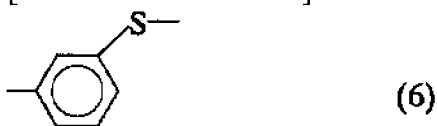
[0028]

[Chemical formula 5]



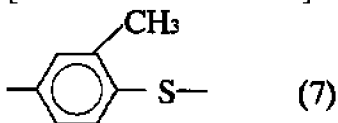
[0029]

[Chemical formula 6]



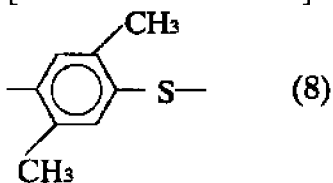
[0030]

[Chemical formula 7]



[0031]

[Chemical formula 8]



[0032] That whose melt flow rate (it omits Following MFR) when measuring by the temperature of 316 degrees C and 20g of loads, using 31.75mm in length and the orifice of 2.10mm of diameters as polyphenylene sulfide resin used by this invention is 50 - 200 g/min is desirable. furthermore -- desirable -- 50-150g/-- 70-150g / 10min is especially desirable 10 min.

[0033] Moreover, after making it carbonize at 450-500 degrees C, as for the ash content of the polyphenylene sulfide resin used by this invention, it is desirable that it is 0.30 or less weight % in ash content ***** at the time of making it ash at 538 degrees C for 6 hours. Furthermore, 0.22 or less weight % is especially preferably

desirable 0.25 or less weight %.

[0034] Such polyphenylene sulfide resin can be manufactured using the method indicated to a well-known method, for example, JP,S45-3368,B, JP,S52-12240,B, and JP,S61-7332,A. The polyphenylene sulfide resin obtained in this invention by the method indicated in said gazette with heating among the air Crosslinked polymer quantification, You may use it, after performing washing by heat treatment under the gas atmosphere of nitrogen etc., or a reduced pressure, an organic solvent, hot water and aqueous acids, an alkaline aqueous solution, etc. Since a low molecular weight constituent will be removed if especially an organic solvent washes, the generation of gas at the time of melt molding and metal pattern corrosion are reduced. As an organic solvent in that case, N-methyl pyrrolidone, N, and N'-dimethylformamide, N and N'-dimethylacetamide, 1, 3-dimethyl imidazolidinone, Nitrogen-containing solvents, such as hexamethyl HOSUHON amide and piperazinone, dimethyl sulfoxide, Sulfone system solvents, such as dimethyl sulfone and a sulfolane, acetone, methyl ethyl ketone, Ketones, such as diethyl ketone and acetophenone, wood ether, Ethers solvents, such as diethylether, dipropyl ether, 1, 4-dioxane, and tetrahydrofuran, Chloroform, methylene dichloride, carbon tetrachloride, trichloroethylene, Halogen system solvents, such as dichloroethylene and chlorobenzene, methanol, Ethanol, propanol, butanol, pentanol, ethylene glycol, Alcohols solvents, such as propylene glycol, polyethylene glycol, and polypropylene glycol, Saturated hydrocarbon system solvents, such as aromatic hydrocarbons solvents, such as phenol system solvents, such as phenol and cresol, benzene, toluene, and xylene, pentane, hexane, cyclohexane, heptane, and octane, etc. are mentioned.

[0035] Moreover, about aqueous acids and an alkaline aqueous solution, if there is no operation which disassembles polyphenylene sulfide resin, there will be no restriction in particular and acetic acid, hydrochloric acid, sulfuric acid, phosphoric acid, organic carboxylic acid, organic sulfonic acid, various hydroxylation alkaline water solutions, etc. will be used.

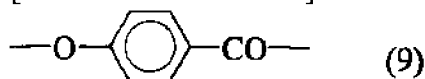
[0036] Moreover, you may process with the compound which has functional groups, such as acid anhydride, an epoxy group, and an isocyanate group.

[0037] The liquid crystal polyester used by this invention consists of a structural unit chosen from an aromatic series oxycarbonyl unit, an aromatic series dioxy unit, an aliphatic series dioxy unit, and an aromatic series dicarbonyl unit. As an example of an aromatic series oxycarbonyl unit, para hydroxybenzoic acid, As an example of the structural unit generated from 6-hydroxy 2-naphthoic acid, and an aromatic series dioxy unit, 4 and 4'-dihydroxydiphenyl, Hydroquinone, 3, 3 and 5, 5'-tetramethyl 4, 4'-dihydroxy biphenyl, T-butylhydroquinone, phenyl hydroquinone, 2, 6-dihydroxy naphthalene, 2, 7-dihydroxy naphthalene, 2, and 2-bis(4-hydroxyphenyl) propane, The structural unit generated from 4 and 4'-dihydroxy diphenyl ether, The structural unit generated from ethylene glycol and propylene glycol as an example of an aliphatic series dioxy unit, As an example of an aromatic series dicarbonyl unit, terephthalic acid, isophthalic acid, The structural unit generated from 2, 6-naphthalene-dicarboxylic-acid, 4, and 4'-diphenyl dicarboxylic acid, 1, 2-bis(2-chloro phenoxy) ethane 4, and - dicarboxylic acid, and 4 '4, 4'-diphenyl ether dicarboxylic acid is mentioned.

[0038] Desirable liquid crystal polyester is liquid crystal polyester which consists of a structural unit (9), (10), and (11).

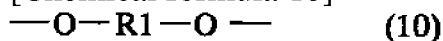
[0039]

[Chemical formula 9]



[0040]

[Chemical formula 10]



among the above-mentioned structural units, and that whose R₂ is 1, 4-phenylene, 2, and 6-naphthalene desirable about (11).

[0047] The liquid crystal polyester preferably used by this invention is a copolymer which consists of a structural unit (9), (10), and (11) like the above. The following presentations are desirable although the copolymerization composition can be chosen arbitrarily.

[0048] The above-mentioned structural unit (9) and 30 - 95mol% of the sum total of (10) are desirable to the sum total of a structural unit (9), (10), and (11), and are more desirable. [40 - 90mol% of] Moreover, 70 - 5mol% of a structural unit (11) is desirable to the sum total of a structural unit (9), (10), and (11), and is more desirable. [60 - 10mol% of] moreover -- a structural unit -- (-- nine --) -- a structural unit -- (-- ten --) -- receiving -- mol -- a ratio -- [-- (-- nine --) --] -- /-- [-- (-- ten --) --] -- 75 -- /-- 25 - 95 -- /-- five -- it is -- things -- desirable -- more -- desirable -- 78 / 22 - 93/7 -- it is . Moreover, as for a structural unit (11), it is desirable that it is equimolar as substantially as a structural unit (10). Substantially, equimolar means not being not necessarily equimolar as a structural unit which constitutes an end here, although the structural unit which constitutes the polymer principal chain except an end is equimolar.

[0049] [the above-mentioned liquid crystal polyester preferably used by this invention] in addition to the component which constitutes above-mentioned structural unit (9) - (11) Aromatic dicarboxylic acid, such as - diphenyl dicarboxylic acid, and 3 and 3 '2, 2'-diphenyl dicarboxylic acid, Aliphatic series dicarboxylic acid, such as adipic acid, azelaic acid, sebacic acid, and a dodecane dione acid, Alicyclic dicarboxylic acid, such as hexahydro terephthalic acid, chlorohydroquinone, 3, - dihydroxydiphenyl, and 4 '4, 4'-dihydroxy diphenylsulfone, Diphenols, such as - dihydroxydiphenyl sulfide, and 4 and 4 '4, 4'-dihydroxy benzophenone, 1, 2-propanediol, 1, 3-propanediol, 1, 4-butanediol, Aliphatic series or alicyclic diols, such as 1, 6-hexandiol, neopentyl glycol, 1, and 4-cyclohexane dimethanol, Copolymerization of the aromatic hydroxycarboxylic acid, such as m-hydroxybenzoic acid, 2, and 6-hydroxy naphthoic acid, etc. is carried out in the range which does not spoil liquid crystallinity.

[0050] Although there is no restriction in particular in the logarithmic viscosity of liquid crystal polyester resin, it is desirable among pentafluoro phenol that 0.1 g/dL concentration and the value measured at 60 degrees C are 0.5 - 15 dL/g, and it is desirable that it is especially 1 - 10 dL/g.

[0051] Moreover, although there is no restriction in particular in the melt viscosity of liquid crystal polyester, it is desirable that the value of temperature [of a fluid field to +10 degrees C of fusing points] and 1,000sec of rates-of-shear-1 is 0.5 - 200 Pa-sec, and it is desirable that it is 0.5 - 100 Pa-sec. In addition, after observing the endothermic peak temperature (T_{m1}) observed in a differential scanning calorimetry when it measures on the temperature up conditions for 20-degree-C/from a room temperature with the fusing point (T_m) said here, After holding for 5 minutes at the temperature of 1+20 degrees C of T_m(s) and cooling to a room temperature on the temperature fall conditions for 20-degree-C/, the endothermic peak temperature (T_{m2}) observed when temperature up is again carried out on the temperature up conditions for 20-degree-C/is pointed out.

[0052] There is no restriction in particular in the manufacture method of liquid crystal polyester, and it can manufacture according to the polycondensation method of well-known polyester. For example, it can manufacture by the following methods.

(1) How to carry out heat melting of polyester and para hydroxybenzoic acid which were obtained from the component except oxycarbonyl unit formation nature components, such as para hydroxybenzoic acid, under a desiccation nitrogen air current, make generate a copolymerized polyester fragment by an acidolysis reaction, and make it decompress and thicken subsequently.

(2) How to carry out a deacetylation condensation polymerization reaction from aromatic dicarboxylic acid, such as a diacyl ghost of aromatic dihydroxy compounds, such as p-acetoxy benzoic acid and 4, and 4'-diacetoxy diphenyl and diacetoxy benzene, 2 and 6-naphthalene dicarboxylic acid, terephthalic acid, and

isophthalic acid.

(3) Para-hydroxybenzoic-acid and 4, and 4'-dihydroxydiphenyl, How to carry out a deacetylation polycondensation reaction after making acetic anhydride react to aromatic dicarboxylic acid, such as aromatic dihydroxy compounds, such as hydroquinone, 2 and 6-naphthalene dicarboxylic acid, terephthalic acid, and isophthalic acid, and acylating a phenolic hydroxyl group.

(4) Phenyl ester [of para hydroxybenzoic acid] and 4, and 4'-dihydroxydiphenyl, How to manufacture liquid crystal polyester by a dephenolated polycondensation reaction from diphenyl ester of aromatic dicarboxylic acid, such as diphenols, such as hydroquinone, 2 and 6-naphthalene dicarboxylic acid, terephthalic acid, and isophthalic acid.

(5) Para hydroxybenzoic acid and 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid, After making diphenyl carbonate of the specified quantity react to aromatic dicarboxylic acid, such as terephthalic acid and isophthalic acid, and considering it as diphenyl ester, respectively, How to add diphenols, such as 4 and 4'-dihydroxydiphenyl and hydroquinone, and to manufacture liquid crystal polyester by a dephenolated polycondensation reaction.

(6) Under existence of bis(beta-hydroxyethyl) ester of aromatic dicarboxylic acid, such as polyester, its oligomer, or bis(beta-hydroxyethyl) terephthalate, such as polyethylene terephthalate, [with the above (2) or the method of (3)] How to manufacture liquid crystal polyester.

[0053] Although the polycondensation reaction of liquid crystal polyester advances also with a non-catalyst, metallic compounds, such as the 1st tin of acetic acid, tetrabutyl titanate, potassium acetate, sodium acetate, antimony trioxide, and metal magnesium, can be used.

[0054] [the resin composition object used by this invention] in the range which does not spoil the effect of this invention Glass fiber, a potassium titanate whisker, a zinc oxide whisker, a boric acid aluminium whisker, An aramid fiber, an alumina fiber, silicon carbide fiber, ceramic fiber, an asbestos fiber, Fibrous fillers, such as stone Coe fiber and a metal fiber, Huaras Tena Ito, zeolite, Sericite, kaolin, mica, Clay, pyrophyllite, bentonite, Silicate, such as asbestos, a talc, and alumina silicate, alumina, Metallic compounds, such as a silicon oxide, magnesium oxide, zirconium oxide, titanium oxide, and iron oxide, Carbonate, such as calcium carbonate, magnesium carbonate, and a dolomite, calcium sulfate, Sulfate, such as barium sulfate, magnesium hydroxide, a calcium hydroxide, Non-fibrous fillers, such as hydroxides, such as aluminium hydroxide, a glass bead, a glass flake, a ceramic bead, boron nitride, silicon carbide, and silica, may be mentioned, these may be hollow, and it is also possible to use together two or more kinds of these bulking agents further. Moreover, you may use it by coupling agents, such as an isocyanate system compound, the organic Silang system compound, an organic titanate compound, an organic borane system compound, and an epoxy compound, carrying out conditioning of fibrous / [these] the non-fibrous filler in order to obtain the more excellent mechanical hardness.

[0055] In the resin composition object of this invention, furthermore, a talc, kaolin, an organic phosphorous compound, Additives, such as colorants, such as antioxidants, such as color protection agents, such as nucleus agents, such as a polyether ether ketone, and hypophosphite, hindered phenol, and hindered amine, a thermostabilizer, lubricant, an ultraviolet radiation inhibitor, a color, and a pigment, and an antistatic agent, can be added.

[0056] There is no restriction in particular in the manufacture method of the resin composition object of this invention. After carrying out the dry blend of carbon fiber, a carbon nanotube, thermoplastics, and the other components collectively, Melting kneading may be carried out with an extruder, a kneader, a Banbury mixer, etc., and melting kneading of the pellet which carried out melting extrusion of thermoplastics and the carbon fiber beforehand, a carbon nanotube, and the other components may be carried out. Or you may carry out melting kneading of the pellet which carried out melting kneading of thermoplastics, a carbon nanotube, and the other components beforehand with the carbon fiber/thermoplastic resin pellet manufactured by the

protrusion rod method further.

[0057] Although there is no restriction in particular in the manufacture method of the mold goods of this invention and injection molding, injection compression molding, press forming, etc. can be used, the viewpoint of productive efficiency to injection molding is desirable. After carrying out the dry blend of carbon fiber, a carbon nanotube, thermoplastics, and the other components collectively, injection molding may be carried out as it is, and once it carries out melting extrusion of all the components and pelletizes them, you may carry out injection molding. With the carbon fiber/thermoplastic resin pellet manufactured by the protrusion rod method, beforehand Or thermoplastics and a carbon nanotube, In addition, the dry blend of the pellet which carried out melting kneading of the component may be carried out, and injection molding may be carried out as it is, and after once carrying out melting extrusion of both the pellets and pelletizing them, you may carry out injection molding.

[0058]

[Working example] Although a work example is shown below and this invention is explained to it still more concretely, this invention is not limited to a description of these work examples.

[0059] In the following work examples, [the specimen for evaluation of polyphenylene sulfide system material] It created by carrying out injection molding cylinder temperature:320 degree C, mold temperature:140 degree C, and injection velocity:75% with a Toshiba Machine IS80 type injection molding machine on the setting conditions of +10kg/cm² of injection pressure:restoration lower-limit pressure force (G).

[0060] Moreover, the specimen for evaluation of liquid-crystal-polyester system material was created by carrying out injection molding cylinder temperature:345 degree C, mold temperature:120 degree C, and injection velocity:75% with a Toshiba Machine IS80 type injection molding machine on the setting conditions of +10kg/cm² of injection pressure:restoration lower-limit pressure force (G).

[0061] In the following work examples, evaluation of machine characteristics, gas permeability, and volume resistivity was performed by the following method.

Tractive characteristics: ASTM It measured according to D638.

Bending characteristics: ASTM It measured according to D790.

Izod impactive strength: ASTM It measured according to D256.

Gas permeability: Use the specimen of 1mm thickness about hydrogen gas, and it is JIS. According to the A method (differential pressure method) indicated to K7126, it measured by 23 degrees C and an absolute dry condition. Moreover, the specimen of 25-micrometer thickness is used about a steam, and it is JIS. According to Z0208, it measured by 40 degrees C and 90%RH.

Volume resistivity: ASTM It measured according to D257.

Number mean fiber length (L), the diameter of fiber (d): A pellet or mold goods were computed by having measured them by microscope observation about 1,000 fiber for 450 degree-Cx 5 hours from the ash content which was made to carry out a pyrolysis and remained under an argon gas atmosphere.

[0062] [Example 1 of reference] To the autoclave with a manufacture agitator of polyphenylene sulfide resin, 4.67kg (25mol of specific hydrosulfides) of specific hydrosulfide aqueous solutions, 2kg (25mol of sodium hydroxide) of sodium hydroxide and 8kg of N-methyl-2-pyrrolidones (it omits Following NMP.) were taught 50%, temperature up was carried out gradually, agitating, and the distillate water 4.1L containing 3.8kg of water was removed. 1 and 4-dichlorobenzene 3.75kg (25.5mol) and NMP2kg were added to the remains mixture, and it heated at 230 degrees C for 1 hour. With warm water, the resultant was thrown in after 5 times washing and in 90 degrees C and the acetic acid aqueous solution 25L of pH 4, and was agitated for 1 hour. Polyphenylene sulfide resin was filtered, and after 90-degree C ion exchange water washed until pH of filtrate was set to seven, suction drying was carried out at 80 degrees C for 24 hours. After carbonizing the melt flow

rate (MFR) when measuring by the temperature of 316 degrees C, and 20g of loads at 87 g/min and 450-500 degrees C using 31.75mm in length, and the orifice of 2.10mm of diameters, ash content ***** at the time of making it ash at 538 degrees C for 6 hours was 0.19 weight %.

[0063] [Example 2 of reference] The manufacture para-hydroxybenzoic-acid 995 weight part of liquid crystal polyester resin, A 4 and 4'-dihydroxydiphenyl 126 weight part, a terephthalic acid 112 weight part, and intrinsic viscosity taught the polyethylene terephthalate 216 weight part of 0.61 dL/g, and the acetic anhydride 969 weight part to the reaction container equipped with a churning aerofoil and distillate tubing, and polycondensation was performed. 7.5mol of 80mol of aromatic series oxycarbonyl unit % and aromatic series dioxy unit %, It consisted of 12.5mol of ethyleneoxy unit %, and the melt viscosity when measuring by temperature [of 324 degrees C] and 1,000sec of rates-of-shear-1 obtained the pellet of 13 Pa-sec using fusing point (Tm)314 degree C and a 0.5mm phix10mm orifice.

[0064] [Example 3 of reference] On 7mm of diameters, and the stick made from graphite 48mm in length, in accordance with the main shaft, 3mm of diameters and a 29-mm-deep hole were made from the head, the mixed powder end of rhodium:platinum:graphite =5:5:2 was put in this hole, and the anode for carbon nanotube manufacture was created. On the other hand, 14mm of diameters and the cathode 31mm in length which consist of graphite of purity 99.998% were created. These electrodes were installed into the vacuum chamber, the inside of a chamber was replaced by gaseous helium of 99.9% of purity, and DC arc discharge was performed. The gap of an anode and a cathode was always controlled to 1-2mm, and it discharged with pressure 600torr and electric current 70A. The carbon nanotube generated on the cathode was taken out. The carbon nanotube which consists of a graphite layer of a lamina with the inside diameter of 5nm, an outside diameter of 10nm, and a length of 1-10 micrometers and a double layer was obtained.

[0065] [Work examples 1-8] [the carbon nanotube which manufactured PAN system carbon fiber (Toray Industries "trading card" T300) 7 micrometers in diameter in chopped fiber and the example 3 of reference which were cut in number average length of 6mm to polyphenylene sulfide resin and liquid crystal polyester resin which were manufactured in the example 1 of reference, and the example 2 of reference] It blended by the ratio shown in Table 1, and using the biaxial extruder of 30mmphi, in the case of polyphenylene sulfide resin, in the case of the resin temperature of 320 degrees C, and liquid crystal polyester resin, it is 340 degrees C in resin temperature, melting kneading was carried out with the screw speed of 150rpm, and the pellet of the resin composition object was manufactured. Various specimens were produced with injection molding using this pellet. The evaluation result of various characteristics is shown in Table 1.

[0066]

[Table 1]

表 1

実施例		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
炭素繊維	(wt%)	30	30	30	30	15	15	50	30
カーボンナノチューブ	(wt%)	0.5	1	3	5	10	14	0.5	1
熱可塑性樹脂 *1	(種類)	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	PPS	LCP
	(wt%)	69.5	69	67	65	75	71	49.5	69
引張強度	(MPa)	215	213	188	156	121	109	205	145
引張破断伸度	(%)	2.4	2.3	2.0	1.7	1.4	1.2	2.1	2.3
曲げ強度	(MPa)	259	251	216	182	142	128	291	192
曲げ弾性率	(GPa)	20.1	19.4	17.3	16.1	11.4	10.2	22.6	22.1
アイソット衝撃値 (Vノッチ)	(J/m)	67	54	45	42	34	32	80	71
水素ガス透過性	($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 24\text{h}$)	28	27	25	23	32	28	18	15
水蒸気透過性	($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot 24\text{h}$)	0.29	0.28	0.25	0.24	0.33	0.27	0.19	0.15
数平均繊維長／平均繊維径	(μm)	71	70	71	72	71	70	73	71
	(成形品)	42	42	43	42	41	42	43	41
体積固有抵抗	($\Omega \cdot \text{cm}$)	0.2	0.1	0.09	0.08	0.08	0.07	0.03	0.05

*1 PPS：ポリフェニレンスルフィド樹脂、LCP：液晶ポリエステル樹脂

[0067] The constituent of this invention excels work examples 1-8 in a mechanical property, gas barrier property, and conductivity, and it turns out that it is the material in which injection molding is possible.

[0068] It turns out that a mechanical property will fall a little if the loadings of carbon fiber are fixed to 30wt % and the quantity of the amount of carbon nanotubes is increased from work examples 1-4, and conductivity goes up a little.

[0069] [from work examples 5-7, even if it changes the loadings of carbon fiber and a carbon nanotube a lot, excel in a mechanical property, gas barrier property, and conductivity, and the material in which injection molding is possible is obtained, but] Even if it blends a carbon nanotube so much, conductive large improvement is not found, but the tendency for a mechanical property to fall is seen.

[0070] A work example 8 shows that excel in a mechanical property, gas barrier property, and conductivity, and the material in which injection molding is possible is obtained, even if it changes matrix resin.

[0071] [Comparative examples 1-2] The resin composition object was manufactured like the work example 1 except carrying out the rate of a compounding ratio of each component, as shown in Table 2. The rate of a compounding ratio and a characterization result are shown in Table 2.

[0072]

[Table 2]

表 2

比較例		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
炭素繊維	(wt%)	30	—	黒鉛 76.8	ビッチ系炭素繊維 5
カーボンナノチューブ	(wt%)	—	3	硬化剤 4	黒鉛 25 膨張性黒鉛 50
熱可塑性樹脂 *1	(種類)	PPS	PPS	エポキシ樹脂	LCP
	(wt%)	70	97	19.2	20
引張強度	(MPa)	223	85	50	20
引張破断伸度	(%)	2.5	13.2	1.3	0.9
曲げ強度	(MPa)	267	142	111	27
曲げ弾性率	(GPa)	20.2	3.7	4.1	2.1
アイソット衝撃値 (Vノッチ)	(J/m)	68	45	44	4.1
水素ガス透過性	(cm ³ /m ² ・atm・24h)	28	46	53	52
水蒸気透過性	(cm ³ /m ² ・atm・24h)	0.28	0.48	0.88	0.86
数平均繊維長／平均繊維径	(μ メット)	70	—	—	—
	(成形品)	42	—	—	—
体積固有抵抗	(Ω ・cm)	149	1×10^5	0.09	0.07

*1 PPS : ポリフェニレンスルフィド樹脂、 LCP : 液晶ポリエステル樹脂

[0073] Comparative examples 1-2 show that the material with which it is satisfied of a mechanical property, gas barrier property, conductivity, and all the injection-molding nature is not obtained, when either a carbon nanotube or carbon fiber is missing.

[0074] [Work example 9] Continuation injection molding was performed using the metal pattern of the form shown in drawing 1 using the constituent manufactured in the work example 3 in resin temperature [of 320 degrees C], mold temperature [of 150 degrees C], and cool time 20 seconds. Even if it exceeded 1,000 shots of continuation, the faulty mold goods which are not were obtained by having been stabilized. Drawing 1 is the plate which made the pass of hydrogen gas, oxygen gas, or air form in fuel cell separators, and is 3mm in size 66mmx84mm and thickness. The plate concerned is equipped with gas stream way entrance A, the gas stream way exit B, and the gas stream way C. Moreover, the width of a gas stream way is 2.5mm, and the depth is 2mm.

[0075] [Comparative example 3] The grain size of 110 micrometers or more and graphite powder of 160 micrometers or less are mixed by the ratio of 20:80 weight parts as the end of carbon powder to an epoxy resin ("Epicoat "807 made from oil recovery shell epoxy). Subsequently, a curing agent (four copies added and mixed degassing of "epicure" IBMI12 made from oil recovery shell epoxy was carried out.) Subsequently, using this material, press forming was carried out for 45 minutes by the temperature of 150 degrees C, and pressure 10MPa, and the various pieces of an evaluation test were created. Furthermore, physical properties were evaluated after carrying out a cure at 150 degrees C after shaping for 6 hours. A result is shown in Table 2.

[0076] Although it excels in conductivity as shown in Table 2, it turns out that it is inferior to a mechanical property.

[0077] [Comparative example 4] Press forming was continuously performed using the monotonous press die of the form shown in drawing 1 using the material prepared by the comparative example 3 in the temperature of 150 degrees C, pressure 10MPa, and press time 45 minutes. Breakage etc. occurred at the time of non-filling and mold release, and continuation press forming exceeding ten shots was not completed.

[0078] [Comparative example 5] To the liquid crystal polyester resin manufactured in the example 2 of reference, expansibility graphite (Sumikin Chemical Co., Ltd. make expansibility graphite TEG 80 LTE-U), Melting extrusion of carbon black (KETCHIEN black EC by a KETCHIEN black international company) and the pitch based carbon fiber (Mitsubishi Chemical DAIA lead K223QG) was blended and carried out at a rate shown in Table 2. It was not able to fabricate, although injection molding was tried using the obtained pellet. Moreover, melting press forming was performed by the temperature of 340 degrees C, and pressure 10MPa, the various pieces of an evaluation test were created, and physical properties were evaluated. A result is shown in Table 2. Although it excels in conductivity as shown in Table 2, it turns out that it is inferior to a mechanical property.

[0079]

[Effect of the Invention] By using this invention, the resin composition object and mold goods which are excellent in the moldability which was not obtained and have advanced conductivity can be obtained by the conventional method. Moreover, the fuel cell separator superior to the resin composition object of this invention can be obtained.

[Translation done.]